



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115997000 A

(43) 申请公布日 2023.04.21

(21) 申请号 202180052513.5

(22) 申请日 2021.06.28

(30) 优先权数据

2020-145267 2020.08.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/024347 2021.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/044525 JA 2022.03.03

(71) 申请人 日信化学工业株式会社

地址 日本福井县

(72) 发明人 小林史夏 西川知志

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 贾成功

(51) Int.Cl.

G09K 23/52 (2022.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

分散剂、分散体及墨组合物、以及它们的制造方法

(57) 摘要

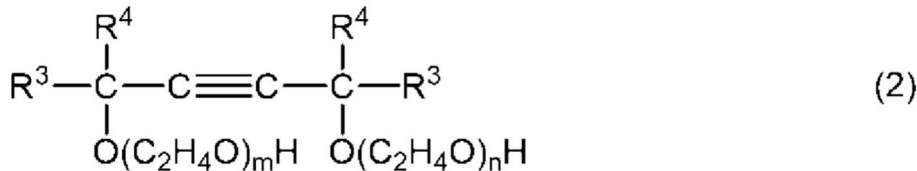
本发明提供分散剂、使用了其的分散体及墨组合物、以及它们的制造方法，该分散剂的特征在于，含有：(A) 炔系表面活性剂，其为选自由特定式表示的炔属二醇和由特定式表示的炔属二醇的乙氧基化体中的至少一种的化合物，分子量为500以下：1~50质量%；和(B) 苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分或完全中和的盐，其为将由特定式表示的苯乙烯-马来酸酐共聚物及它们的衍生物部分或完全中和的盐，重均分子量不到10000：50~99质量%。

1. 一种分散剂,其特征在于,含有:

(A) 炔系表面活性剂,其为选自由下述式(1)表示的炔属二醇及由下述式(2)表示的炔属二醇的乙氧基化体中的至少1种化合物,分子量为500以下:1~50质量%,

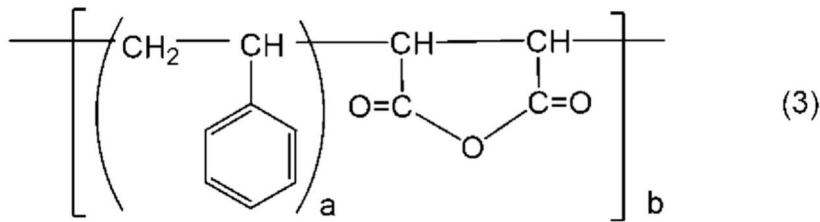


式中, R^1 及 R^2 各自表示碳数1~5的烷基,



式中, R^3 及 R^4 各自表示碳数1~5的烷基,m及n各自为0.5~25的正数,m+n为1~40,

(B) 苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分或完全中和的盐,其为将由下述式(3)表示的苯乙烯-马来酸酐共聚物及它们的衍生物部分或完全中和的盐,重均分子量小于10000:50~99质量%,



式中,a为1~10的整数,b为1~100的整数。

2. 根据权利要求1所述的分散剂,其中,所述式(3)的a的值为1或2。

3. 根据权利要求1或2所述的分散剂,其中,(B) 苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分或完全中和的盐是将苯乙烯-马来酸酐共聚物及它们的衍生物用氨、吗啉、有机胺进行部分或完全中和的盐。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的分散剂,其只包含所述(A)及(B)成分。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的分散剂,其中,所述(A)成分的炔系表面活性剂的HLB为12以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的分散剂,其为分散剂的含量以(A)及(B)成分的合计的有效分量计为0.3质量%的水溶液,该水溶液的起泡性成为20mL以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的分散剂,其用于分散染料或颜料的水性溶剂分散。

8. 一种分散体,其特征在于,含有分散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂,所述分散剂为权利要求1~7中任一项所述的分散剂。

9. 一种墨组合物,其特征在于,含有权利要求8所述的分散体。

10. 一种分散体的制造方法,其特征在于,包括:将权利要求1~6中任一项所述的分散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂进行混合分散的工序。

11. 一种墨组合物的制造方法,其特征在于,包括:将权利要求1~6中任一项所述的分

散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂进行混合分散而得到分散体的工序;和将该分散体与选自水、水溶性有机溶剂、树脂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调节剂、防腐剂及粘度调节剂中的至少1种物质进行混合的工序。

分散剂、分散体及墨组合物、以及它们的制造方法

技术领域

[0001] 本发明特别涉及用于使分散染料、颜料分散而使用的分散剂、分散体及墨组合物、以及它们的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,分散染料、颜料作为墨的着色剂而被使用。在将分散染料、颜料用于墨的情况下,需要使微粒化了的分散染料、颜料分散于水中。但是,分散染料、颜料不溶于水,因此为了使分散染料、颜料为分散状态而长期稳定地保持,分散剂变得重要。作为这样的分散剂,提出了非离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、高分子表面活性剂等。

[0003] 例如,在专利文献1、专利文献2中,公开了含有乙炔基的非离子系表面活性剂作为颜料分散剂是有用的。然而,就含有乙炔基的非离子系表面活性剂而言,虽然墨的浸透性和抑泡性优异,但与其他分散剂相比,处于分散需要时间等分散能力差的倾向。

[0004] 在专利文献3、专利文献4中,公开了苯乙烯与马来酸酐的共聚物、其中特别是用酯、氨基甲酸酯改性了的苯乙烯与马来酸酐的共聚物作为颜料分散剂是有用的。但是,这些共聚物有时与作为墨粘结剂而使用的树脂的相容性差,在添加到以树脂作为粘结剂的墨中的时刻,存在引起墨的粘度的上升、印刷适合性的劣化的问题。

[0005] 另外,在专利文献5中,通过将苯乙烯-马来酸酐共聚物与荧光性树脂粒子、非水系溶剂、及碱性分散剂、具有酸性基团的液体有机化合物一起用于油性墨,实现了提高贮存稳定性,但该文献没有公开用水系溶剂的效果。

[0006] 作为将炔系表面活性剂和苯乙烯-马来酸共聚物组合的例子,可以举出含有炔系表面活性剂和苯乙烯-马来酸共聚物的分散剂组合物(专利文献6)、含有苯乙烯-马来酸共聚系分散剂和炔系表面活性剂的喷墨用组合物(专利文献7)、及含有苯乙烯-马来酸共聚系分散剂和炔系表面活性剂的粉体涂料组合物(专利文献8)。但是,关于这些组合物的各成分的组合,存在改良的余地。

[0007] 即,在专利文献6中,由于所使用的苯乙烯-马来酸共聚物不是盐的状态,因此在水中的溶解性变差,需要与聚氧化烯烷基醚并用,另外,存在在制备分散剂组合物时必须加热的缺点。在专利文献7中,苯乙烯-马来酸共聚系分散剂的特征在于使用进行了酯改性的产物,通过进行包含用于提高分散性能的官能团的酯改性而得到性能,但认为,为了高分子化而添加量增多的缺点。另外,未明示并用炔系表面活性剂所带来的效果。另外,在专利文献8中,通过在苯乙烯-马来酸共聚物中加成环氧烷烃,提高了涂装作业性、贮存稳定性。另外,关于所使用的炔系表面活性剂,通过使用环氧烷烃加成物而发挥效果,但未明示未加成环氧烷烃的情况下的效果。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2000-290578号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2002-020673号公报

- [0012] 专利文献3:日本特开平9-104837号公报
 [0013] 专利文献4:日本特开2005-029706号公报
 [0014] 专利文献5:日本特开2018-090666号公报
 [0015] 专利文献6:日本特开2004-066047号公报
 [0016] 专利文献7:日本特开2019-172834号公报
 [0017] 专利文献8:日本特开2004-224833号公报

发明内容

[0018] 发明所要解决的课题

[0019] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供即使是少的添加量也能够使分散染料、颜料在短时间内分散、进而能够发挥润湿性的分散剂;具有优异的保存稳定性的分散体及使用它们的墨组合物;以及它们的制造方法。

[0020] 用于解决课题的手段

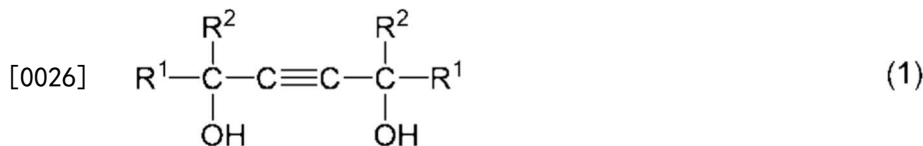
[0021] 本发明人为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现:使用并用了炔系表面活性剂和苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分或完全中和的盐的分散剂时,通过少量的添加就发挥优异的分散性、润湿性及消泡性,能够维持保存稳定性,进而分散染料、颜料的微粒化优异,完成了本发明。

[0022] 因此,本发明提供下述的分散剂、分散体及墨组合物、以及它们的制造方法。

[0023] 1.分散剂,其特征在于,含有:

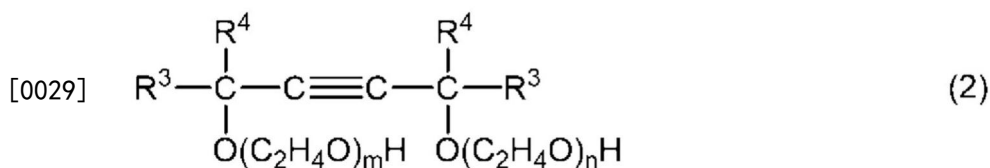
[0024] (A) 炔系表面活性剂,其为选自由下述式(1)表示的炔属二醇及由下述式(2)表示的炔属二醇的乙氧基化体中的至少1种化合物,分子量为500以下:1~50质量%,

[0025] [化1]



[0027] (式中, R^1 及 R^2 各自表示碳数1~5的烷基。)

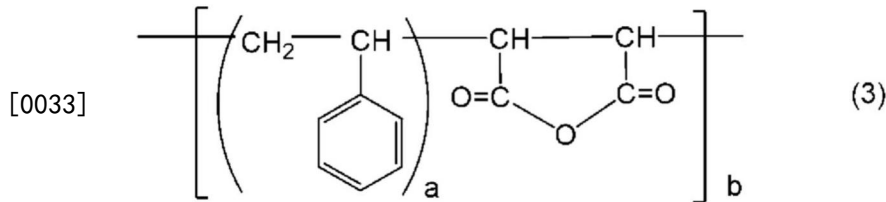
[0028] [化2]



[0030] (式中, R^3 和 R^4 各自表示碳数1~5的烷基,m和n各自为0.5~25的正数,m+n为1~40。)

[0031] (B) 苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分或完全中和的盐,其为将由下述式(3)表示的苯乙烯-马来酸酐共聚物及它们的衍生物部分或完全中和的盐,重均分子量小于10000:50~99质量%。

[0032] [化3]



[0034] (式中,a为1~10的整数,b为1~100的整数。)

[0035] 2.根据上述1所述的分散剂,其中,上述式(3)的a的值为1或2。

[0036] 3.根据上述1或2所述的分散剂,其中,(B)苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分或完全中和的盐是将苯乙烯-马来酸酐共聚物及它们的衍生物用氨、吗啉、有机胺部分或完全中和的盐。

[0037] 4.根据上述1~3中任一项所述的分散剂,其只包含所述(A)和(B)成分。

[0038] 5.根据上述1~4中任一项所述的分散剂,其中,上述(A)成分的炔系表面活性剂的HLB为12以下。

[0039] 6.根据上述1~5中任一项所述的分散剂,其为分散剂的含量以(A)和(B)成分的合计的有效分量计为0.3质量%的水溶液,该水溶液的起泡性成为20mL以下。

[0040] 7.根据上述1~6中任一项所述的分散剂,其用于分散染料或颜料的水性溶剂分散。

[0041] 8.分散体,其特征在于,含有分散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂,上述分散剂为上述1~7中任一项所述的分散剂。

[0042] 9.墨组合物,其特征在于,含有上述8所述的分散体。

[0043] 10.分散体的制造方法,其特征在于,包括将上述1~6中任一项所述的分散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂混合分散的工序。

[0044] 11.墨组合物的制造方法,其特征在于,包括:将上述1~6中任一项所述的分散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂混合分散而得到分散体的工序;和将该分散体与选自水、水溶性有机溶剂、树脂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调节剂、防腐剂及粘度调节剂中的至少1种物质混合的工序。

[0045] 发明的效果

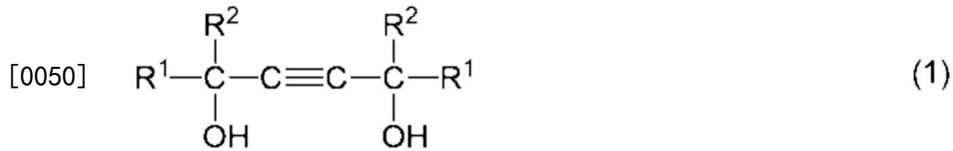
[0046] 根据本发明的分散剂,无论分散染料、颜料的种类如何,均能够以少的添加量使分散染料、颜料分散,进而可缩短分散时间。另外,使用了该分散剂的分散体和墨组合物发挥优异的润湿性,且能够发挥分散稳定性。

具体实施方式

[0047] 本发明的分散剂含有选自下述式(1)及(2)表示的炔属二醇及炔属二醇的乙氧基化体中的至少1种化合物(以下记作(A)成分)、和苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分或完全中和的盐(以下记作(B)成分)。

[0048] (A)成分的炔属二醇由下述式(1)表示。

[0049] [化4]

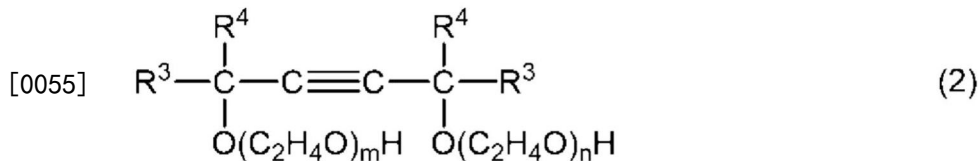


[0051] 上述式(1)中, R^1 及 R^2 各自表示碳数1~5的烷基。

[0052] 作为上述式(1)表示的炔属二醇,例如可以举出2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇、5,8-二甲基-6-十二炔-5,8-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、4,7-二甲基-5-癸炔-4,7-二醇、2,3,6,7-四甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇等。

[0053] 另外,炔属二醇的乙氧基化体由下述式(2)表示。

[0054] [化5]



[0056] 上述式(2)中, R^3 和 R^4 各自表示碳数1~5的烷基, m 和 n 各自为0.5~25的正数, $m+n$ 为1~40。

[0057] 作为上述式(2)的炔属二醇的乙氧基化体,例如可以举出2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇的乙氧基化体($m+n$ 的平均值:6)、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的乙氧基化体($m+n$ 的平均值:10)、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的乙氧基化体($m+n$ 的平均值:4)、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇的乙氧基化体($m+n$ 的平均值:4)等上述炔属二醇的环氧乙烷衍生物。上述式(2)中的环氧乙烷单元的加成摩尔数分别优选为0.5~25摩尔,另外,它们的加成摩尔总数优选为1~40摩尔。若环氧乙烷的加成摩尔总数超过40摩尔,则在水中的溶解性升高,起泡性变大,因此消泡效果降低。

[0058] 对(A)成分的炔属二醇类的HLB没有特别限定,优选为2~12,进一步优选为2~10。在此,HLB(亲水基/疏水基平衡“Hydrophile-Lipophile Barance”)由下述式(3)(Griffin法)来定义。HLB取0~20的值,是越接近0,亲油性越高,越接近20,亲水性越高的值。

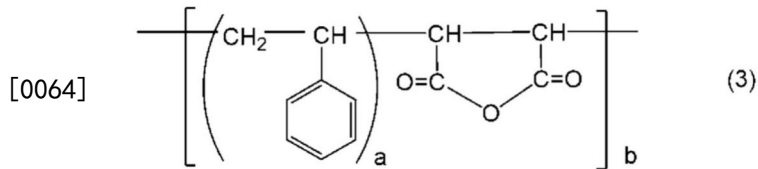
[0059] [数学式1]

$$[0060] \quad \text{HLB} = 20 \times \frac{\text{亲水性部的分子量}}{\text{全体的分子量}}$$

[0061] (A)成分的炔属二醇类可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。另外,就(A)成分的配合量而言,以(A)成分与(B)成分的合计量作为有效分量,在其有效分量100质量%中为1~50质量%是必要技术特征,优选为1~40质量%,进一步优选为1~20质量%。若(A)成分的配合量小于1质量%,则对分散染料和颜料的润湿性劣化,若超过50质量%,则分散染料、颜料的分散性变差。

[0062] 其次,(B)成分的苯乙烯-马来酸酐共聚物及它们的衍生物由下述式(3)表示。在下述的式(3)中, a 为1~10的整数,优选为1或2。 b 为1~100的整数。

[0063] [化6]



[0065] 作为上述式(3)表示的苯乙烯-马来酸酐共聚物,可以举出苯乙烯与马来酸酐的共聚物。另外,可以使用将苯乙烯-马来酸酐共聚物酯化而导入了羧基或羟基的酯化物。对于苯乙烯单体与马来酸酐的共聚比(摩尔比)没有特别限定,优选为1/1或2/1。另外,苯乙烯单体和马来酸酐可以以嵌段、无规的任一形态共聚而形成聚合物。

[0066] 本发明中,作为(B)成分,使用将上述的苯乙烯-马来酸酐共聚物及它们的衍生物部分或完全中和的盐。苯乙烯-马来酸酐共聚物及它们的衍生物只要一部分被中和即可,优选被中和30%以上,进一步优选被中和50%以上。部分中和、完全中和的指标可以用pH进行管理,以苯乙烯-马来酸酐共聚物的中和盐水溶液成为pH8~12的方式进行调节。作为中和中使用的碱类,例如可以举出氨、吗啉、环己胺、单丙醇胺、异丁醇胺等有机胺类、苛性钠、苛性钾等一价的碱金属氢氧化物、一价的碱金属盐。其中,特别优选为氨、吗啉、有机胺类。予以说明,作为上述有机胺类,可举出碳数1~8的(单、二、三)烷基胺、或碳数1~8的(单、二、三)醇胺。应予说明,作为分散剂使用时,苯乙烯-马来酸酐共聚物的中和盐可以为水溶液。考虑到作业性,苯乙烯-马来酸酐共聚物的中和盐浓度(固体成分浓度)优选调整为10~70质量%左右。

[0067] 另外,苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分或完全中和的盐的重均分子量(Mw)小于10000,更优选2000~8000,进一步优选为3000~5000。在此,树脂的重均分子量(Mw)可以通过凝胶渗透色谱(GPC)分析来求出。应予说明,作为洗脱液,可以使用甲醇/水系等有机溶剂,作为标准物质,可以使用标准聚环氧乙烷(PEO)、标准聚乙二醇(PEG)等。

[0068] 苯乙烯-马来酸酐共聚物及其酯化物的部分或完全中和的盐可以使用市售品,例如可以使用川原石油公司制造的SMA树脂系列“SMA1440H”、“SMA2625H”等苯乙烯马来酸酐共聚物的酯化物的铵盐,川原石油公司制造的SMA树脂系列“SMA1000H”、“SMA2000H”、“SMA3000H”等苯乙烯马来酸酐共聚物的铵盐,或者サンノプロコ公司制造的SNディスパーサント系列“SNディスパーサント5027”“SNディスパーサント5029”,进而,可以使用第一工业制药公司制造的DKSディスコート系列“DKSディスコートN-10”、“DKSディスコートN-14”或者“Elementis Specialties公司制造的“NUOSPERSE FX-600”、巴工业公司的XIRAN系列“XIRAN(注册商标)1000H”、“XIRAN(注册商标)2000H”、“XIRAN(注册商标)3000H”等。它们可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。这些市售品的一部分为水溶液的形态,只要最终以(B)成分的有效成分量成为本发明的范围内的方式进行制备,则也可以使用其水溶液。

[0069] 就(B)成分的配合量而言,以(A)成分与(B)成分的合计量作为有效成分量,在其有效成分量100质量%中为50~99质量%是必要技术特征,优选为60~99质量%。若(B)成分的配合量小于50质量%,则分散染料、颜料的分散性恶化,另一方面,若超过99质量%,则对分散染料和颜料的润湿性劣化。

[0070] 本发明的分散剂可以通过采用使用了螺旋桨式搅拌机等的公知的混合制备方法将(A)成分与(B)成分混合而得到。在该情况下,在常温下使用固体的成分的情况下,可以根据需要进行加热混合。另外,(B)成分可以预先制备成水溶液的状态后与(A)成分混合。

[0071] 本发明的分散剂优选气泡性为20mL以下,消泡性为10mL以下。在此,就起泡性而言,设为将分散剂的添加量以有效分量计为0.3质量%的水溶液封入量筒中20mL、刚振荡1分钟后的起泡的高度。另外,消泡性设为静置5分钟时的起泡的高度。在此,上述有效分量是指(A)成分与(B)成分的合计量。

[0072] 本发明的分散体包含上述的分散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂。

[0073] 以下对上述分散体的构成成分进行说明。

[0074] 在本发明的分散体中,就分散剂的配合量而言,相对于分散染料和颜料的100质量份,优选为0.1~100质量份,更优选为0.1~50质量份,进一步优选为0.1~20质量份。若分散剂的配合量过少,则无法使分散染料、颜料充分地分散,另外,若分散剂的配合量过多,则在分散体中大量存在未吸附于分散染料、颜料的分散剂而不优选。

[0075] 对分散染料没有特别限定,可以使用公知的分散染料。分散染料被分类为苯偶氮系(单偶氮、双偶氮)、杂环偶氮系(噻唑偶氮、苯并噻唑偶氮、吡啶酮偶氮、吡唑啉酮偶氮、噻吩偶氮等)、蒽醌系、稠合系(喹酞酮、苯乙烯基、香豆素等)等化学结构,由于不具有水溶性基团,因此具有难溶于水、分子量为2000以下而比其他染料小等特征。

[0076] 以下例示本发明中能够优选使用的分散染料。可以优选使用

[0077] C.I.分散黄3、4、5、7、9、13、24、30、33、34、42、44、49、50、51、54、56、58、60、63、64、66、68、71、74、76、79、82、83、85、86、88、90、91、93、98、99、100、104、114、116、118、119、122、124、126、135、140、141、149、160、162、163、164、165、179、180、182、183、186、192、198、199、202、204、210、211、215、216、218、224等黄色染料;

[0078] C.I.分散橙1、3、5、7、11、13、17、20、21、25、29、30、31、32、33、37、38、42、43、44、45、47、48、49、50、53、54、55、56、57、58、59、61、66、71、73、76、78、80、89、90、91、93、96、97、119、127、130、139、142等橙色染料;

[0079] C.I.分散红1、4、5、7、11、12、13、15、17、27、43、44、50、52、53、54、55、56、58、59、60、65、72、73、74、75、76、78、81、82、86、88、90、91、92、93、96、103、105、106、107、108、110、111、113、117、118、121、122、126、127、128、131、132、134、135、137、143、145、146、151、152、153、154、157、159、164、167、169、177、179、181、183、184、185、188、189、190、191、192、200、201、202、203、205、206、207、210、221、224、225、227、229、239、240、257、258、277、278、279、281、288、289、298、302、303、310、311、312、320、324、328等红色染料;

[0080] C.I.分散紫1、4、8、23、26、27、28、31、33、35、36、38、40、43、46、48、50、51、52、56、57、59、61、63、69、77等紫色染料;

[0081] C.I.分散绿6:1、9等绿色染料;

[0082] C.I.分散棕1、2、4、9、13、19、21、27等茶色染料;

[0083] C.I.分散蓝3、7、9、14、16、19、20、26、27、35、43、44、54、55、56、58、60、62、64、71、72、73、75、79、81、82、83、87、91、93、94、95、96、102、106、108、112、113、115、118、120、122、125、128、130、139、141、142、143、146、148、149、153、154、158、165、167、171、173、174、176、181、183、185、186、187、189、197、198、200、201、205、207、211、214、224、225、257、259、267、268、270、284、285、287、288、291、293、295、297、301、315、330、333、359、360等蓝色染料;

[0084] C.I.分散黑1、3、10、24等黑色染料等。

[0085] 作为日本化药(株)制造的染料,可以优选使用Kayaset Black K-R、A-N、Kayalon

Polyester Black S-200、EX-SF 300、G-SF、BR-SF、2B-SF 200、TA-SF 200、AUL-S、Kayaset Yellow K-CL、Kayalon Polyester Yellow 4G-E、Kayalon Polyester Light Yellow 5G-S、Kayaset Red K-BL、Kayacelon Red E-BF、SMS-5、SMS-12、Kayalon Polyester Red TL-SF、BR-S、BL-E、HL-SF、3BL-S200、AUL-S、Kayalon Polyester Light Red B-S200、Kayalon Polyester Rubine BL-S200、Kayaset Blue N、K-FL、MSB-13、Kayalon Polyester Blue BR-SF、T-S、Kayalon Polyester Light Blue BGL-S200、Kayalon Polyester Turq Blue GL-S200、Kayalon Polyester Blue Green FCT-S等。

[0086] 作为オリエント化学工业(株)制造的染料,可以优选使用Valifast Black 3806、3810、3820、Oil Black BS、BY、B-85、860、Water Yellow 6C、Valifast Yellow 1101、1105、3110、3120、4120、4126、Oplas Yellow 130、140、Oil Yellow GG-S、105、107、129、818、Water Red 27、Valifast Red 1306、1355、2303、3311、3320、Valifast Orange 3210、Valifast Brown 2402、OilRed 5B、Oil Pink 312、Oil Brown BB、Valifast Blue 1601、1603、1605、2606、3806、3820、Oil Blue#15、#613、613、N14、BOS等。

[0087] 作为住友化学(株)制造的染料,可以优选使用Sumikaron Black S-BL、S-BF extra conc.、S-RPD、S-XE 300%、Sumikaron Yellow SE-4G、SE-5G、SE-3GL conc.、SE-RPD、Sumikaron Brilliant Flavine S-10G、Sumikaron Red E-FBL、E-RPD(E)、S-RPD(S)、Sumikaron Brilliant Red S-BF、S-BLF、SE-BL、SE-BGL、SE-2BF、SE-3BL(N)、Sumikaron Red E-FBL、E-RPD(E)、S-RPD(S)、Sumikaron Brilliant RedS-BF、S-BLF、SE-BL、SE-BGL、SE-2BF、SE-3BL(N)、Sumikaron Brilliant Blue S-BL、Sumikaron Turquoise Blue S-GL、S-GLFgrain等。

[0088] 作为BASF公司制造的染料,可以优选使用Basacryl Black X-BGW、NaozaponBlack X-51、X-55、Neozapon Yellow 081、Lurafix Yellow 138等、Zapon Blue 807、Neozapon Blue 807、Lurafix Blue 590、660、Orasol Black RLI、RL、CN、Oracet Yellow 8GF、GHS、Orasol Red G、Oracet Pink RP、Orasol BlueGL、GN、2R等。

[0089] 作为田冈化学工业(株)制造的染料,可以优选使用Oleosol Fast Black AR、RL、Oleosol Fast Pink FB、Rhodamine A、B、B gran.、Oleosol Fast Yellow 2G、Oleosol Fast BlueELN等。

[0090] 作为保土谷化学工业(株)制造的染料,可以优选使用Spilon Black BNH、MH special等。

[0091] 作为三井化学(株)制造的染料,可以优选使用PS Yellow GG、MS Yellow HD-180、PS Red G、MS Magenta VP等。

[0092] 作为バイエル公司制造的染料,可以优选使用Ceres Blue GN 01等。

[0093] 作为住化Color(株)制造的染料,可以优选使用TS Yellow 118cake、ESC Yellow 155、Sumiplast Yellow HLR、GC、TS Turq Blue 618、606、ESC Blue 655、660、Sumiplast BlueS、0A等。

[0094] 对颜料没有特别限定,可以使用公知的颜料。作为有机颜料,例如可举出可溶性偶氮颜料、不溶性偶氮颜料、稠合偶氮颜料等偶氮颜料、喹吡啶酮颜料、花颜料、花酮颜料、异吡啶啉酮颜料、异吡啶啉颜料、二噁嗪颜料、硫靛颜料、葱醌颜料、喹啉酮颜料、金属络合物颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料等多环式颜料、酞菁颜料等。另外,作为无机颜料,可举出炭

黑、金属氧化物、金属氢氧化物、金属硫化物、金属亚铁氰化物、金属氯化物等,进而作为炭黑,可举出炉法炭黑、灯法炭黑、乙炔黑、槽法炭黑等。

[0095] 作为颜料的具体例,可列举出:C.I. 颜料红7、9、14、41、48:1、48:2、48:3、48:4、81:1、81:2、81:3、122、123、146、149、168、177、178、179、187、200、202、208、210、215、224、254、255、264等红色颜料;

[0096] C.I. 颜料黄1、3、5、6、14、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、93、97、98、104、108、110、128、138、139、147、150、151、154、155、166、167、168、170、180、188、193、194、213等黄色颜料;

[0097] C.I. 颜料橙36、38、43等橙色颜料;

[0098] C.I. 颜料蓝15、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60等蓝色颜料;

[0099] C.I. 颜料绿7、36、58等绿色颜料;

[0100] C.I. 颜料紫19、23、32、50等紫色颜料;

[0101] C.I. 颜料黑7等黑色颜料。

[0102] 其中,能够优选使用C.I. 颜料红122、C.I. 颜料黄74、128、155、C.I. 颜料蓝15:3、15:4、15:6、C.I. 颜料绿7、36、C.I. 颜料紫19、C.I. 颜料黑7等。

[0103] 分散体中所含的分散染料及/或颜料可以根据其目的适当选择种类、粒径、处理方法等。另外,关于分散体中所含的分散染料和颜料,可以仅使用1种,也可以以2种以上的多种使用。

[0104] 就分散体中的分散染料和颜料的浓度而言,在分散体100质量%中,优选为1~50质量%,更优选为5~50质量%。若分散染料及颜料的浓度超过50质量%,则在分散体中,分散染料及颜料的密度升高,有可能因妨碍自由的移动而凝聚。

[0105] 水性溶剂能够使用水及/或水溶性有机溶剂,也可以混合使用2种以上。水优选使用纯水或离子交换水(去离子水)。另外,作为水溶性有机溶剂,例如可以使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇等醇类;乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、三甘醇、1,2,6-己三醇、硫二甘醇、己二醇、二甘醇等二醇类;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、二甘醇甲基醚、二甘醇乙基醚、三甘醇单甲基醚、三甘醇单乙基醚、三甘醇单丁基醚等二醇醚类;甘油等多元醇;N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等含氮化合物类。就分散体中的水和水溶性有机溶剂的比例而言,在分散体100质量%中,优选为5~95质量%,更优选为30~90质量%。

[0106] 关于本发明的分散剂的制造方法,特别优选包含将上述的分散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂混合分散的工序。例如,可以将分散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂使用涂料振荡器、珠磨机、球磨机、溶解器(ディソルバー)、捏合机等混合分散机进行混合,得到分散体。另外,在常温下使用固体成分的情况下,也可以根据需要进行加热混合。

[0107] 分散体的静态表面张力优选为70mN/m以下,更优选为60mN/m以下。

[0108] 分散体的粘度优选为10.0mPa·s以下,更优选为5.0mPa·s以下。另外,作为分散体的粘度的下限值,优选为1.0mPa·s以上。该情况下的粘度为25℃下的条件。

[0109] 关于分散体中的分散染料及/或颜料的平均粒径,取决于分散染料及/或颜料的种类,优选500nm以下,更优选300nm以下。在此所说的平均粒径是指中值粒径(D50)。

[0110] 另外,本发明的分散体的分散稳定性优异,界面移动速度优选为3.0μm/s以下。

[0111] 本发明的墨组合物含有上述的本发明的分散体,进而任选地含有树脂、其他添加剂。即,本发明的墨组合物优选含有下述(i)~(v):

[0112] (i) 分散剂

[0113] (ii) 分散染料及/或颜料

[0114] (iii) 水及/或水溶性有机溶剂

[0115] (iv) 树脂

[0116] (v) 选自紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调节剂、防腐剂 and 粘度调节剂中的1种或2种以上的添加剂。

[0117] 就墨组合物中的分散染料及/或颜料的浓度而言,在墨组合物100质量%中,优选为0.1~20质量%,更优选为0.1~10质量%。

[0118] 就墨组合物中的水及/或水溶性有机溶剂的比例而言,在墨组合物100质量%中,优选为50~99质量%,更优选为60~95质量%。

[0119] 墨组合物中所含的树脂优选为具有疏水基及亲水基的聚合物。该聚合物优选具有选自烷基、环烷基、芳基中的至少1种官能团作为疏水基。另外,优选具有选自羧基、磺基、羟基、氨基、酰胺基及这些官能团中的至少1种官能团作为亲水基。就这样的聚合物而言,例如通过将具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等官能团的单体、低聚物类聚合而得到。具体而言,能够使用苯乙烯、丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸丁酯、(α ,2,3或4)-烷基苯乙烯、(α ,2,3或4)-烷氧基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、 α -苯基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基萘、(甲基)丙烯酸二甲基氨基酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、丙烯酰基吗啉、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、其他的(甲基)丙烯酸烷基酯、甲氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基、丙氧基、丁氧基的二甘醇或聚乙二醇的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、其他含氟、含氯、含硅(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、马来酰胺、(甲基)丙烯酸等1官能以外还导入交联结构时的(单、二、三、四、聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇及1,10-癸二醇等的(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油(二、三)(甲基)丙烯酸酯、双酚A或F的环氧乙烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基的化合物。

[0120] 对墨组合物中的树脂的比例没有特别限定,在墨组合物100质量%中,优选为0~30质量%,更优选为0~20质量%。应予说明,在墨组合物中配合树脂的情况下,优选设为1质量%以上。

[0121] 此外,能够使墨组合物中含有各种添加剂。作为添加剂,可以举出紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调节剂、防腐剂、粘度调节剂等,可以适当选择它们而配合在墨组合物中。这些添加剂可以与分散染料及/或颜料、水及/或水溶性有机溶剂、树脂独立地,以分散体和墨组合物100质量%中的余量、具体而言在墨组合物100质量%中以0~10质量%的比例配合。

[0122] 另外,关于墨组合物的制造方法,没有特别限制,优选采用包括如下工序的方法:将上述的分散剂、分散染料及/或颜料、和水性溶剂混合分散而得到分散体的工序;和将该

分散体与选自水、水溶性有机溶剂、树脂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调节剂、防腐剂、粘度调节剂中的至少1种物质混合的工序。

[0123] 将墨组合物通过喷墨记录方式、利用笔等书写工具的记录方式、其他印刷方法涂布于记录介质。本发明的墨组合物可以特别优选用于喷墨记录方式。

[0124] 实施例

[0125] 以下,示出实施例及比较例,对本发明进行具体说明,但本发明并不限于下述的实施例。应予说明,在下述的例子中,份和%分别表示质量份、质量%。

[0126] [实施例1]

[0127] 使作为(B)成分的化合物(B-1)24.3份溶解于72.8份的离子交换水中,制备苯乙烯-马来酸酐共聚物的中和盐水溶液。向其中搅拌作为(A)成分的化合物(A-1)0.9份、作为水性溶剂的二丙二醇2.1份,得到分散剂。

[0128] [实施例2~9、比较例1~10]

[0129] 采用与实施例1同样的方法,制作表1及表2所示的组成的各例的分散剂。

[0130] 对于各分散剂,采用下述方法测定其起泡性、消泡性。将其结果示于表1和表2。比较例7和比较例10不溶解于水,没有均匀地分散。

[0131] <起泡性>

[0132] 作为分散剂的有效分量,在量筒中封入20mL的0.3wt%的水溶液,测定使用振荡器(IWAKI KM Shaker V-SX)刚振荡1分钟后的起泡的高度。气泡性优选为20mL以下。

[0133] <消泡性>

[0134] 测定使测定起泡性时的试样静置了5分钟时的起泡的高度。消泡性优选为10mL以下。

[0135] 表1及表2中所示的(A)成分及(B)成分的详细情况如下。

[0136] (A-1):2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇(分子量:254,HLB:2.7)

[0137] (A-2):2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇(分子量:226,HLB:3.0)

[0138] (A-3):2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的乙氧基化体(式(2)中的m+n的平均值为4。)(分子量:402,HLB:8.8)

[0139] (A-4):2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的乙氧基化体(式(2)中的m+n的平均值为10。)(分子量:666,HLB:13.2)

[0140] (B-1):重均分子量4600、苯乙烯/马来酸酐(摩尔比)=1/1的苯乙烯-马来酸酐共聚物的异丁醇胺盐

[0141] (B-2):重均分子量3600、苯乙烯/马来酸酐(摩尔比)=1/1的苯乙烯-马来酸酐共聚物酯化物的铵盐

[0142] (B-3):重均分子量5700、苯乙烯/马来酸酐(摩尔比)=1/1的苯乙烯-马来酸酐共聚物的铵盐

[0143] (B-4):重均分子量3500、苯乙烯/马来酸酐(摩尔比)=1/1的苯乙烯-马来酸酐共聚物的铵盐

[0144] (B-5):重均分子量5200、苯乙烯/马来酸酐(摩尔比)=1/1的苯乙烯-马来酸酐共聚物的铵盐

[0145] (B-6):重均分子量4300、苯乙烯/马来酸酐(摩尔比)=3/1的苯乙烯-马来酸酐共

聚物的铵盐

[0146] (B-7) :重均分子量5000、苯乙烯/马来酸酐(摩尔比) = 1/1的苯乙烯-马来酸酐共聚物的未中和物

[0147] 应予说明,上述(B-1)~(B-6)的重均分子量通过GPC(洗脱液:甲醇/水=70/30,标准物质:PEG/PEO)测定。(B-7)的重均分子量通过GPC(洗脱液:THF,标准物质:聚苯乙烯)测定。

[0148] [表1]

[0149]

		实 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
组成比 [质量%]	(A)	3.6	11.0	11.0	5.9	11.8	4.4	4.4	3.0	3.0	
	(B)	96.4	89.0	89.0	94.1	88.2	95.6	95.6	97.0	97.0	
组成比合计[%]		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
分散剂 的配合比 [质量份]	(A)	A-1	0.9			1.5	3.0	0.9	0.9	0.9	0.9
		A-2		3.0							
		A-3			3.0						
		A-4									
	(B)	B-1	24.3	24.3	24.3	23.8	22.5				
		B-2						19.4			
		B-3							19.4		
		B-4								29.1	
		B-5									29.1
		B-6									
		B-7									
	溶剂	二丙二醇	2.1	0.0	0.0	3.5	7.0	2.1	2.1	2.1	2.1
		纯水	72.8	72.8	72.8	71.3	67.5	77.6	77.6	67.9	67.9
分散剂的有效成分[%]		25	27	27	25	26	20	20	30	30	
中和盐水溶液 pH		9	9	9	9	9	9	9	10	9	
评价	起泡性 [mL]	3	8	17	2	2	3	3	0	0	
	消泡性 [mL]	0	0	10	0	0	0	0	0	0	

[0150] [表2]

		比较例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
组成比 [质量%]	(A)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.0	5.8	0.9
	(B)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	89.0	94.2	99.1
组成比合计 [%]		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
分散剂的配合比 [质量份]	(A)	A-1									0.9	0.9
		A-2										
		A-3										
		A-4								3.0		
	(B)	B-1	25.0							24.3		
		B-2		20.0								
		B-3			20.0							
		B-4				30.0						
		B-5					30.0					
		B-6						15.0			14.6	
		B-7							100			97.0
	溶剂	二丙二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	2.1
		纯水	75.0	80.0	80.0	70.0	70.0	85.0	0.0	72.8	82.5	0.0
分散剂的有效成分 [%]		25	20	20	30	30	15	100	27	15	98	
中和盐水溶液 pH		9	9	9	10	9	10	-	9	10	-	
评价	起泡性 [mL]	8	13	6	20	18	10	-	25	0	-	
	消泡性 [mL]	0	3	2	2	5	7	-	7	0	-	

[0152] [实施例10]

[0153] 将作为红色分散染料的PS Red G(三井化学(株)制、C.I.分散红60) 15份、作为水性溶剂的离子交换水79.5份、实施例1的分散剂5.5份、以及氧化锆珠(直径0.3mm) 300份放入塑料容器(聚丙烯制、容量0.5L)中,使用PAINT SHAKER(浅田铁工(株)制)分散5小时。分散后,过滤分离氧化锆珠,得到了分散体。

[0154] [实施例11~18、比较例11~21]

[0155] 采用与实施例10同样的方法,制作表3及表4所示的组成的各例的分散体。比较例18和比较例21不溶于水,没有得到均匀分散体。

[0156] 对于各分散体,通过下述方法测定其表面张力、粘度、平均粒径、分散稳定性。将其结果示于表3和表4。

[0157] <表面张力>

[0158] 使用DY-500多功能表面张力计(协和界面科学(株)制),在25℃下测定刚分散后的分散体的静态表面张力。

[0159] <粘度>

[0160] 使用TVE-20E型粘度计(东机产业(株)制),测定刚分散后和在60℃下加热1周后的分散体的粘度(25℃)。

[0161] <平均粒径>

[0162] 使用ELSZ-2000Zeta电位·粒径·分子量测定系统(大塚电子(株)制),测定刚分

散后和在60℃下加热1周后返回到25℃时的分散体的平均粒径(D50)。

[0163] <分散稳定性>

[0164] 使用分散稳定性分析装置LUMiSizer (LUM公司制) 评价分散稳定性。该分析在刚分散后的温度25℃、转数4000rpm、分析时间50分钟的条件实施,测定界面移动速度(粒子的沉降速度)。另外,在相同的条件下,测定在60℃下加热1周后的界面移动速度。

[0165] 界面移动速度小时,分散稳定性良好。

[0166] [表3]

		实 施 例									
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	
分散体的配合 [质量份]	实施例 1	5.5									
	实施例 2		5.5								
	实施例 3			5.5							
	实施例 4				5.2						
	实施例 5					4.6					
	实施例 6						6.7				
	实施例 7							6.7			
	实施例 8								4.7		
	实施例 9									4.7	
	分散染料	DR-60	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	溶剂	纯水	79.5	79.5	79.5	79.8	80.4	78.3	78.3	80.3	80.3
评价	表面张力 [mN/m]	52.4	41.3	45.7	48.5	43.5	43.7	45.4	58.6	52.8	
	粘度 [mPa·s]	刚分散后	2.3	2.1	2.1	2.1	2.1	2	3	2.3	2.3
		60℃×1周	2.1	1.9	2.1	2	1.9	1.9	2.4	2.3	2.1
	粒径 [nm]	刚分散后	130	101	123	132	131	128	88	161	118
		60℃×1周	149	192	223	148	283	203	74	184	132
界面移动速度 [μm/s]	刚分散后	1.5	1.4	1.5	1.4	1.5	1.4	1.0	1.4	1.2	
	60℃×1周	2.6	2.6	2.7	2.4	2.8	2.3	1.8	2.2	1.8	

[0168] [表4]

[0169]

		比 较 例											
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
分散体的配合 [质量份]	比较例 1	6.0	12.0										
	比较例 2			7.5									
	比较例 3				7.5								
	比较例 4					5.0							
	比较例 5						5.0						
	比较例 6							10.0					
	比较例 7								1.5				
	比较例 8									5.5			
	比较例 9										8.5		
	比较例 10											1.5	
	分散染料	DR-60	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
溶剂	纯水	79.0	73.0	77.5	77.5	80.0	80.0	75.0	83.5	79.5	76.5	83.5	
评价	表面张力 [mN/m]	70.3	52.1	69.6	54.1	68.2	63.6	73.5	-	48.5	52.8	-	
	粘度 [mPa·s]	刚分散后	2.2	2.8	2.2	2.3	2.3	2.3	2.2	-	2.1	2.0	-
		60℃×1周	2.0	3.0	2.0	2.3	2.1	2.2	1.7	-	1.9	1.8	-
	粒径 [nm]	刚分散后	157	371	152	129	194	146	140	-	159	171	-
		60℃×1周	202	347	180	92	172	109	129	-	226	160	-
	界面移动速度 [μm/s]	刚分散后	3.3	3.5	2.4	1.7	2.6	1.8	2.7	-	3.1	3.3	-
60℃×1周		4.1	6.4	3.3	2.4	3.9	2.4	2.9	-	4.9	4.1	-	